

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 590 467 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93115130.2

51 Int. Cl.⁵: **C08J 7/12, C08J 7/06,
B05D 7/24, B05D 3/14**

22 Anmeldetag: 21.09.93

30 Priorität: 26.09.92 DE 4232390

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.94 Patentblatt 94/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
D-64275 Darmstadt(DE)
Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT**
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-80636 München(DE)

72 Erfinder: **Bauser, Herbert, Dr.rer.nat.**
Bärensseestrasse 8
D-70569 Stuttgart(DE)
Erfinder: **Benz, Volker, Dr.**
Am Dachsrain 13
D-64739 Höchst(DE)
Erfinder: **Helnemann, Michael**
Im Schöll 30/32
D-64839 Münster(DE)
Erfinder: **Schindler, Bernd, Dr.rer.nat.**
Arminstrasse 31
D-70178 Stuttgart(DE)

74 Vertreter: **Huch, Peter, Dr.**
c/o Röhm GmbH - Patentabteilung -
Kirschenallee
D-64275 Darmstadt (DE)

54 Verfahren zum Erzeugen von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen durch Plasmabeschichtung.

57 Zur Erzeugung von siliciumoxidischen kratzfesten Schichten auf Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat, durch Plasmabeschichtung mit einem gasförmigen Organosilan und/oder Organosiloxan wird vor oder während der Plasmabeschichtung eine Plasmabehandlung mit einer gas- oder dampfförmigen, ungesättigten organischen Verbindung, deren ungesättigte Gruppierung vorzugsweise mehr als ein an Kohlenstoff- oder Stickstoffatome gebundenes Pi-Elektronenpaar enthält, z.B. Acetylen, oder mit Stickstoff gegebenenfalls zusammen mit Sauerstoff oder Wasserstoff durchführt.

EP 0 590 467 A1

Organosilane und Organosiloxane mit einem Dampfdruck von 1 bis 10 mbar bei 25°C. Geeignete Organosilane sind z.B. Vinyltrimethylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan. Werden sauerstofffreie Organosilane verwendet, so werden durch Mitverwendung von molekularem Sauerstoff siliciumoxidische Beschichtungen erzeugt. Beispiele geeigneter Organosiloxane sind Hexamethyldisiloxan und Octamethyl-cyclotetrasiloxan. Auch Gemische mehrerer Organosilane und -siloxane können eingesetzt werden.

Während der Plasmabeschichtung soll das Organosilan oder -siloxan mit einem Partialdruck von 0,01 bis 1 mbar in der Beschichtungsvorrichtung, in der ein Gesamtdruck von 0,01 bis 5 mbar herrscht, zumindest jedoch in der Umgebung des zu beschichtenden Substrates vorliegen.

Das wesentliche Merkmal der Erfindung liegt in der Mitverwendung einer gasförmigen, ungesättigten organischen Verbindung oder von molekularem Stickstoff vor oder während der Plasmabeschichtung mit dem Organosilan oder Organosiloxan. Dadurch wird auf dem Substrat ein Haftgrund gebildet, auf dem die kratzfesteste Schicht, die durch Abscheidung des Organosilans oder -siloxans entsteht, besonders fest haftet. Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung mit der ungesättigten organischen Verbindung bzw. Stickstoff vor der Einwirkung des Organosilans oder -siloxans durchgeführt, weil dieses dann auf dem bereits gebildeten Haftgrund abgeschieden werden kann. Bei gleichzeitiger Einwirkung wird wenigstens ein Teil des Organosilans oder Organosiloxans haftfest auf dem bis dahin entstandenen Haftgrund abgeschieden.

Für den Dampfdruck der ungesättigten organischen Verbindung und ihren Partialdruck während der Plasmabeschichtung gilt das für Organosilane und Organosiloxane Gesagte in entsprechender Weise; d.h. sie soll einen Dampfdruck von 0,01 mbar spätestens bei 150°C, vorzugsweise schon bei 25°C erreichen. Um den erforderlichen Partialdruck erreichen zu können, soll die ungesättigte organische Verbindung vorzugsweise ein Molekulargewicht nicht über 160 Dalton haben. Bei gemeinsamer Einwirkung ist der Partialdruck der ungesättigten organischen Verbindung bzw. des Stickstoffs vorzugsweise kleiner als der des Organosilans oder -siloxans.

Eine Vielzahl von ungesättigten organischen Verbindungen hat sich für das Verfahren der Erfindung als geeignet erwiesen, wenn sie sich auch in ihrer haftverbessernden Wirkung z.T. erheblich unterscheiden. Ungesättigte organische Verbindungen im Sinne der Erfindung sind solche, die sich durch wenigstens eine Doppel- oder Dreifachbindung zwischen benachbarten Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen auszeichnen. (Nach der Elektronentheorie der chemischen Bindung besteht die Einfachbindung aus einem Sigma-Elektronenpaar, die Doppelbindung aus einem Sigma- und einem Pi-Elektronenpaar und die Dreifachbindung aus einem Sigma-Elektronenpaar und zwei Pi-Elektronenpaaren. Von konjugierten Doppelbindungen spricht man, wenn im Molekül benachbarte Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome mit jeweils einem weiteren Nachbaratom durch Doppelbindungen verknüpft sind. Ist ein Kohlenstoffatom mit zwei Nachbaratomen durch Doppelbindungen verknüpft, spricht man von kumulierten Doppelbindungen. Nach der Elektronentheorie stehen die Pi-Elektronenpaare konjugierter und kumulierter Doppelbindungen und von Dreifachbindungen miteinander in Verbindung.)

Obwohl die Erfindung nicht auf eine bestimmte elektronische Theorie gegründet werden kann, hat es den Anschein, als ob die Wirksamkeit der ungesättigten organischen Verbindungen von ihren Pi-Elektronensystemen abhänge. Die Anwesenheit eines einzigen Pi-Elektronenpaares scheint eine Grundvoraussetzung für die haftverbessernde Wirkung zu sein. Ein deutlicher haftverbessernder Effekt von technischer Bedeutung wird erreicht, wenn in der ungesättigten organischen Verbindung mehrere Pi-Elektronenpaare in Verbindung stehen. Daher sind bevorzugte ungesättigte organische Verbindungen für die Erfindung solche mit konjugierten oder kumulierten Doppelbindungen oder mit Dreifachbindungen jeweils zwischen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen. Auch molekularer Stickstoff enthält eine Dreifachbindung.

Geeignete Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen sind Butadien und Isopren. Dicyan, Acrylnitril und Methacrylnitril enthalten C=N-Dreifachbindungen und sind daher Beispiele für Verbindungen mit mehr als zwei Pi-Elektronenpaaren. Kumulierte Doppelbindungen sind in Allenen, Ketenimin und Carbodiimid enthalten. Die beiden letzteren können als isomere Grenzformen von Acetonitril und Cyanamid aufgefaßt werden. Butatrien ist ein Beispiel für eine Verbindung mit mehr als zwei Pi-Elektronenpaaren in kumulierter Form.

Bevorzugt sind Verbindungen mit C=C-, C=N- oder N=N-Dreifachbindungen. Dazu gehören Acetylen, Methylacetylen, Blausäure, Acetonitril, Acrylnitril, organische Azide sowie Stickstoff. Acetylen ist die meist bevorzugte ungesättigte organische Verbindung. Es versteht sich, daß auch Mischungen der ungesättigten organischen Verbindungen verwendet werden können.

Die Technik der Plasmabeschichtung von Kunststoffen ist allgemein bekannt und wird beim Verfahren der Erfindung in entsprechender Weise angewendet. Das zu beschichtende Kunststoffsubstrat wird in einer Vakuumkammer einem Plasma ausgesetzt, das in einem Gasgemisch bei einem Druck von etwa 0,001 mbar unter der Einwirkung eines Mikrowellenfeldes von z.B. 2450 MHz oder einer elektromagnetischen

TABELLE

5	Beispiel Nr.	2	3	4	5
	<u>Vorbehandlungsstufe:</u>				
	ungesätt.				
10	Verbindg:	AN	N ₂	C ₂ H ₂	BUT
	Zusatz:	-	5 sccm MTMS	-	-
	Fluß in sccm:	5	5	200	200
	Leistung Watt				
15	bei 13,5 MHz:	20	20	50	50
	Druck in mbar:	0,25	0,25	0,08	0,08
	Dauer in min:	5	5	2	5
20	Elektroden-				
	fläche in cm ² :	150	150	800	800
	<u>Zwischenbehandlungsstufe:</u>				
25	Acetylen:	-	-	200sccm	-
	TES:	-	-	0,1 g/min	-
	Druck in mbar:	-	-	0,08	-
	Leistung bei 13,5 MHz:	-	-	100 W	-
30	Dauer in min:	-	-	2	-
	<u>Endbehandlungsstufe:</u>				
	Silan/Siloxan:	TMS	TMS	TES	OMCTS
35	Fluß in sccm:	5,2	5,8		
	in g/min:			0,3	0,15
					MTMS
40	in g/min:				0,40
	Sauerstoff sccm:	4,0	4,0	-	-
	Druck in mbar:	0,15	0,3	0,08	0,08
	Leistung Watt				
45	bei 13,5 MHz:	20	20	600	500
	Dauer in min:	15	15	30	5

50

55

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff ein Methacrylpolymer einsetzt.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Methacrylpolymer Polymethylmethacrylat einsetzt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff ein Polycarbonat einsetzt.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polycarbonat das Bisphenol-A-polycarbonat einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 5130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-066309[11] & JP-A-59 022 912 (TDK CORP.) 28. Juni 1982 * Zusammenfassung *	1	
A	WO-A-89 12507 (OLIN CORPORATION) * Ansprüche 1,5,9,12,20,24 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1994	Prüfer Niaounakis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (01.92) (P04/C01)